

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C01G 23/00, 25/00, 19/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/02697 (43) 国際公開日 1991年3月7日 (07.03.1991)
(21) 国際出願番号 POT/JP90/01032 (22) 国際出願日 1990年8月13日 (13. 08. 90) (30) 優先権データ 特願平1/215198 1989年8月21日 (21. 08. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) テイカ株式会社 (TAYOA CORPORATION) [JP/JP] 〒551 大阪府大阪市大正区船町一丁目3番47号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 衣笠雅典 (KINUGASA, Masanori) [JP/JP] 〒679-41 兵庫県神戸市摂西区尾崎25201 Hyogo, (JP) 坪本直人 (TSUBOMOTO, Naoto) [JP/JP] 〒551 大阪府大阪市大正区船町一丁目14-27-305号 Osaka, (JP) 小林 修 (KOBAYASHI, Osamu) [JP/JP] 〒572 大阪府豊中市宝町5丁目20 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈奈太, 外 (ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: METHOD OF PRODUCING PULVERIZED PEROVSKITE COMPOUND (54) 発明の名称 ペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法 (57) Abstract <p>A method of producing a pulverized perovskite compound having a uniform particle diameter with the mean particle diameter being 0.3 μm or less, which comprises mixing at least one member selected from the group consisting of the compounds of group A elements comprising alkaline earth metal elements and divalent metal elements such as Pb with at least one member selected from the group consisting of the compounds of group B elements comprising composite metal elements composed of (1) a tetravalent metal element such as Ti, Zr, Hf or Sn and/or a di- or trivalent metal element such as Zn, Ni, Co, Mg, Fe or Sb and (2) a pentavalent metal element such as Nb or Sb in an atomic ratio of A to B of above 1, reacting an aqueous solution of the formed mixture in wet, calcining a powdery reaction product at a temperature below that at which the growth of particles takes place (or at a temperature above said temperature when A/B is 1.0), and cleaning the calcined product with an acid solution to remove excessive group A elements.</p>		

* 通って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

アルカリ土類金属元素および（または）Pbなどの2価金属元素よりなるA群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とTi、Zr、Hf、Snなどの4価金属元素および（または）Zn、Ni、Co、Mg、Fe、Sbなどの2価もしくは3価金属元素とNb、Sbなどの5価金属元素との複合金属元素よりなるB群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物との $A/B > 1$ （原子比）の割合の混合物の水溶液を湿式反応させ、えられる反応生成物粉体を粒子の成長が起こる温度より低く $A/B = 1.0$ のばあいには粒子の成長が起こる温度より高い温度で煅焼し、えられる煅焼物を酸溶液で洗浄することによって過剰のA群元素を除去することからなる平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下で粒径の均一なペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BE ベルギー	FR フランス	MR モーリタニア
BF ブルキナ・ファソ	GA ガボン	MW マラウイ
BG ブルガリア	GB イギリス	NL オランダ
BJ ベナン	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BR ブラジル	HU ハンガリー	PL ポーランド
CA カナダ	IT イタリア	RO ルーマニア
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SD スーダン
CG コンゴ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CH スイス	KR 大韓民国	SN セネガル
CM カメルーン	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
DE ドイツ	LK スリランカ	TD チャード
DK デンマーク	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
	MC モナコ	US 米国

(1)

明 細 書

ペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法

技術分野

本発明は、セラミックスの原料として使用されるペロ
5 ブスカイト型化合物微粉体の製造方法に関する。

背景技術

近年、電子デバイスの小型軽量高性能化に伴い、その
コンデンサーやサーミスターなどに使用されるペロブス
カイト型化合物系のセラミックスも薄膜化、小型化が要
10 求され、セラミックス化する際の配合、成形、焼結など
の技術面で薄膜化、小型化の検討が行われてきた。

しかしながら、その原料として使用されているペロブ
スカイト型化合物は、固相反応で得られたものであり、
平均粒径が0.8 μm 以上あって、いかにセラミックス化時
15 の技術を駆使しようとも、得られるセラミックスは、達
成し得る小型化、薄膜化に限界があって、その目的を充
分に達成することができなかった。

すなわち、従来使用のペロブスカイト型化合物は、Mg、
Ca、Sr、Ba、Pbなどの金属元素（以下、A群元素という）
20 から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩または酸化物と、
Ti、Zn、Hf、Snなどの金属元素（以下、B群元素という）
から選ばれる少なくとも1種の酸化物とを混合し、これ
を1000℃以上の高温で熱処理してペロブスカイト型化合
物にした後、ボールミルなどで機械的に粉碎して製造さ
25 れるものであるため、平均粒径が0.8 μm 以上のものしか

(2)

得られず、そのため、前述したように、それを原料に用いて成形したセラミックスは、小型化、薄膜化が十分に達成できないという問題があった。

そこで、そのような問題を解決するため、特開昭 59-
5 39726 号公報、特開昭 61-91016 号公報、特開昭 60-90825 号公報、特開昭 61-31345 号公報などには、湿式法で平均粒径 0.2 μm 以下の微粒子ペロブスカイト型化合物を製造する方法が提案されている。

しかし、湿式法では、微粒子のペロブスカイト型化合物を得ることができるものの、得られるペロブスカイト型化合物は、固相反応で得られるペロブスカイト型化合物に比べて、反応が十分に進行しておらず、また結晶構造上、構造水を多量に含んでいて、結晶性の悪いものしか得られないという欠点があった。

したがって、湿式法によって得られた微粒子ペロブスカイト型化合物は、粒成長の起こらない温度で煅焼して、薄膜セラミックス原料として使用するとき、水系で分散、バインダーなどの配合を行うと、水可溶性成分が、成形乾燥工程で析出し、得られるセラミックスは、組成が不均一なものになり、物理的特性や電気的特性のバラツキが多いという欠点があった。

また、上記湿式法で得られた微粒子ペロブスカイト型化合物を油系で分散、配合することも可能であるが、該ペロブスカイト型化合物の反応進行度が低く、また結晶性が不十分なため、焼成後のセラミックスは、前記水系分散したものと同様に、物理的特性や電気的特性にバラツキが生じる。

上記欠点を解消するために、煅焼温度を上げて反応を

(3)

充分に進行させ、かつ結晶性を良好にすることも可能であるが、煅焼温度を上げると、粒子の成長が起こり、微粒子としての特性が失われて、固相反応で得られたペロブスカイト型化合物と同様のものになり、セラミックスの薄膜化、小型化が十分に達成できなくなる。

また、固相反応によってえられる平均粒径の大きなペロブスカイト型化合物を機械的粉碎で微粒子化する場合には、どうしても粉碎媒体からの不純物の混入を避けることができず、この混入物は分離不可能なためセラミックス薄膜の形成に際して障害になるという問題がある。

ペロブスカイト型化合物の中でも特にチタン酸バリウムがセラミックスの原料としてよく用いられている。前記固相反応によってえられるチタン酸バリウムは正方晶であり、前記湿式法でえられるものは立方晶である。高性能のセラミックス薄膜をうるには、緻密化の達成できる正方晶のチタン酸バリウムであって平均粒径の小さなものが好ましい。しかしながら、湿式法によれば平均粒径の小さなチタン酸バリウムがえられるが、このものは前述のごとき欠点を有しており、一方固相反応によってえられるチタン酸バリウムは、正方晶であるが平均粒径が大きく粉碎しなければならないという欠点を有している。しかも粉碎してえられるチタン酸バリウムは、粒度分布幅の広いものであり、粒径の均一なものはえられない。

上述したように、固相反応では微粒子のペロブスカイト型化合物を得ることができず、また従来の湿式法では反応進行度や結晶性が不十分なペロブスカイト型化合物しか得られないため、特性の良好なセラミックスを得る

(4)

ことができないといった問題があった。

したがって、本発明は、反応が十分に進行し、かつ結晶性が良好な微粒子のペロブスカイト型化合物を容易に製造し得る方法を提供することを目的とする。

5

発明の開示

本発明者らは、A群元素の化合物とB群元素の化合物の混合水溶液をA群元素過剰のA/B原子比で湿式反応させたA群元素過剰のペロブスカイト型化合物粉体が、A/B原子比が1付近のペロブスカイト型化合物粉体に比べて、煅焼時の粒成長が高温で起こること、そして上記A群元素過剰のペロブスカイト型化合物粉体を粒成長の起こる前の温度で煅焼し、得られた煅焼物を酸溶液で洗浄し、水洗、濾過して過剰のA群元素を取り除くことにより、反応が十分に進行し、かつ結晶性が良好なペロブスカイト型化合物微粉体が容易に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

15

20

25

本発明は、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属元素および（または）Pbなどの2価金属元素よりなるA群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、Ti、Zr、Hf、Snなどの4価金属元素および（または）Zn、Ni、Co、Mg、Fe、Sbなどの2価もしくは3価金属元素とNb、Sbなどの5価金属元素との複合金属元素よりなるB群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とのA/B原子比がA群元素過剰の混合物水溶液を湿式反応させ、得られたA/B原子比がA群元素過剰の反応生成物粉体を粒子の成長が起こる前の温度で煅焼し、得られた煅焼物を酸溶液で洗浄し、水洗、濾過して過剰のA

(5)

群元素を取り除くことを特徴とする平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法を提供するものである。

5 本発明の他の観点によれば、平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム正方晶系結晶が提供される。

本発明において、上記反応に使用するA群元素の化合物やB群元素の化合物の化合物形態としては、たとえば、水酸化物、酸化物、有機金属化合物、塩などがあげられる。

10 そして、上記A群元素の化合物とB群元素の化合物との反応にあたり、A群元素の化合物やB群元素の化合物は、市販品をそのまま使用してもよいし、また、合成したものをを用いてもよい。

15 B群元素の化合物としてB群元素の水酸化物または酸化物を用いる場合は、それらの粒径が平均粒径で $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のものが適しており、 $0.3\ \mu\text{m}$ より大きくなると反応が困難になる。

20 また、反応に際して、A群元素の化合物、B群元素の化合物とも、反応時に溶解するものを除いては、得ようとするペロブスカイト型化合物微粉体の粒径以下のものを用いることが必要である。

25 反応にあたり、A群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とB群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物は、A群元素過剰のA/B原子比に混合される。本発明において、上記A/B原子比とはA群元素とB群元素との原子比をいう。そして、上記の混合は通常の混合方法によって行えばよい。

本発明において、湿式反応としては、共沈法、加水分

(6)

解法、水熱合成法、常圧加熱反応法などが採用される。

共沈法は、A群元素の塩類とB群元素の塩類または水酸化物との混合溶液にアルカリを反応させて、A群元素とB群元素の含水酸化物混合物または水酸化物混合物を得たり、A群元素の塩類とB群元素の塩類との混合物をシュウ酸、クエン酸などの有機酸に滴下して反応させ、水不溶性の有機酸複合塩を得る方法である。

加水分解法は、金属アルコキシドの混合物アルコール溶液に水を加えて加水分解を行い、ペロプスカイト型化合物を得る方法である。

水熱合成法は、A群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、B群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物との混合水溶液を反応が進行するpH、通常はpH10以上にアルカリで調整し、アルカリ性混合物水溶液を得、これを加圧下で通常 100～ 300℃の温度で反応させる方法である。

常圧加熱反応法は、上記のアルカリ性混合物水溶液を常圧下で沸騰させて反応させる方法である。

本発明では、これらすべての湿式法を採用することができる。つまり、得ようとするペロプスカイト型化合物の種類や純度、使用するA群元素の化合物とB群元素の化合物の種類に応じて反応方法を使い分ければよい。

湿式法によって得られた反応生成物、すなわち、ペロプスカイト型化合物、あるいは共沈水酸化物混合物、有機酸複合塩などは、必要に応じて、水洗、濾過される。これは、ペロプスカイト型化合物成分以外の化合物を湿式反応させるために使用した場合に、煅焼後も残る元素を除去するためである。たとえば、強アルカリ中で反応

(7)

させた場合には、Na、Kなどを除去する必要があるが、これらの場合は、炭酸または酢酸などで中和し、水洗、濾過すればよい。

本発明において、乾燥は通常の乾燥方法で行えばよいが、過剰に使用した未反応のA群元素と反応生成物とが均一な粉体で得られるようにするのが好ましい。このような乾燥方法としては、たとえば、噴霧乾燥を採用することができし、また、未反応のA群元素を炭酸イオン、シュウ酸イオンなどで不溶化してから通常の濾過、乾燥を行ってもよい。

上記のようにして得られたA/B原子比がA群元素過剰の反応生成物粉体は、粒子の成長が起こる前の温度で煅焼される。ここで、本発明におけるA/B原子比がA群元素過剰の反応生成物粉体の煅焼について詳述すると次のとおりである。

湿式法で得られる反応生成物は、反応生成物がペロブスカイト型化合物の場合、その種類によって多少異なるが、通常は平均粒径が0.3 μm 以下で、ほとんどが0.05～0.15 μm の粉体である。反応生成物が共沈水酸化物混合物や有機酸複合塩の場合は、500～900℃で熱処理すると、平均粒径が0.3 μm 以下で、ほとんどが0.05～0.15 μm のペロブスカイト型化合物粉体得られる。そして、これらの反応生成物は、通常、付着水、構造水の除去や、結晶化度の向上、未反応成分の反応の促進などの目的で、煅焼される。

煅焼温度を高温にするほど、上記の目的は達成されることになるが、その反面、粒子の成長が起こる。そのため、通常は粒子の成長が起こる前の温度で煅焼される。

(8)

粒子の成長が起こる温度は、ペロブスカイト型化合物の種類によって異なるが、同一のペロブスカイト型化合物の場合は、 A/B 原子比によって変わり、 A/B 原子比が A 群元素過剰の場合、 A/B 原子比が 1 のものより、
5 粒子の成長が起こる温度が $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 高温になる。したがって、本発明では、従来の A/B 原子比が 1 のものより高温で煅焼することができ、通常、粒子成長の起こる温度より低く、かつ $A/B = 1.0$ のばあいには粒子成長が起こる温度より高い温度で煅焼される。好ましくは、
10 (粒子成長発生温度 -20°C) 以下、なかんづく (粒子成長発生温度 -50°C) 以下で、(粒子成長発生温度 -300°C) 以上、なかんづく (粒子成長発生温度 -200°C) 以上の温度で煅焼される。

本発明において、 A/B 原子比が A 群元素過剰のもの
15 とは、 A/B 原子比が $1.01 \sim 1.40$ の範囲、好ましくは $1.01 \sim 1.10$ の範囲のものである。すなわち、ペロブスカイト型化合物の種類によっても異なるが、 A/B 原子比が 1.01 より小さい場合は、粒子の成長が起こる温度を高くする効果が小さく、また A/B 原子比が 1.40 を超えると、ペロブスカイト型化合物以外の結晶化合物の生成が生じたり、また後工程の酸処理による A 群元素過剰分の除去を考えると不経済であるからである。
20

A/B 原子比と粒子の成長が起こる温度との関係を、具体的に湿式法で製造した平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ の疑似立方
25 晶チタン酸バリウムを例にとって説明すると、 Ba/Ti 原子比が 1 のものは 800°C まで粒成長が起こらず、X 線回折にも、構造水の離脱のために生じる格子定数の収縮が起こった疑似立方晶で推移する。そして、 900°C 以上で

(9)

5 煅焼すると、粒子の成長がみられ、1000℃の煅焼では平均粒径0.5 μm 以上の正方晶チタン酸バリウムになる。一方、Ba/Ti原子比がBa過剰の場合は、1000℃から1100℃の煅焼において、0.1～0.2 μm の粒成長で正方晶のチタン酸バリウムが得られる。本発明においては、A群元素過剰の反応生成物粉体を粒子の成長が起こる前の温度で煅焼することを要件としているが、この粒子の成長が起こる前の温度とは、粒子が平均粒径で0.3 μm より大きな粒子に成長を起こす前の温度という意味である。

10 なお、反応生成物のA/B原子比が1.01～1.40の範囲になるようにするには、反応前のA/B原子比がA群元素過剰の混合物水溶液においても、A/B原子比を1.01～1.40に調整することが必要である。

15 煅焼後は、得られた煅焼物を酸溶液で洗浄し、水洗、濾過して、過剰のA群元素を取り除く。この際に使用する酸は、水可溶性の酸であればいずれも使用可能であり、たとえば酢酸などの有機酸や塩酸、硝酸、フッ酸などの無機酸が使用できる。ただし、塩として沈殿するものは使用することができない。

20 酸溶液での煅焼物の洗浄は、通常の方法で行えばよく、たとえば、煅焼物をスラリー化し、必要に応じて加熱し、酸をその中に滴下し、pHを調整する方法を採用できる。pHの調整範囲は、ペロブスカイト型化合物の種類や使用する酸によって多少異なるが、通常、pH5～10の範囲である。また、煅焼物のA群元素の過剰度合が多い場合は、
25 はじめに塩酸などの強酸でpHを10近くまで落とし、ついで酢酸などの弱酸で所望のpHに調整するのが効果的である。

(10)

酸溶液で洗浄後は、常法により、デカンテーションを繰り返して、ヌッチェなどで水洗、濾過し、乾燥すればよい。この酸洗浄後の水洗、濾過は、必ずしも、水洗、濾過の順序で行うことを要求されるものではなく、濾過が水洗より先になってもよいし、また、水洗や濾過をくり返してもよい。

本発明によって得られる平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下のペロブスカイト型化合物微粉体（ペロブスカイト型化合物の種類によって多少異なるが、ほとんどが平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 前後である）は、従来の湿式法によるペロブスカイト型化合物の微粉体に比べて、反応が十分に進行していて未反応物が少なく、また結晶性が良好で結晶化度の高いものであり、物理的特性および電気的特性が良好で、かつ、それらのバラツキが少ない、品質の安定したセラミックスの成形を可能にする。特に薄膜セラミックスを成形する場合においてその効果が顕著に発揮される。

特に、本発明の方法によってえられるチタン酸バリウムは、平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、なかんづく $0.05\sim 0.25\ \mu\text{m}$ の範囲内にあって、粒度分布幅が非常に狭くて粒径の均一な正方晶の結晶粒子であるため、セラミックス材料としてきわめて有用である。すなわち、正方晶のチタン酸バリウムは立方晶のものよりも結晶が緻密であり、また化学的に安定していて他の配合成分と反応しにくいいため高性能のセラミックスがえられやすいという長所を有している。また、粒径が小さくて均一であるので、セラミック薄膜の形成に適しており、たとえば薄くて高容量のコンデンサーをうることができる。

本発明の方法によってえられるチタン酸バリウムの粒

(11)

度分布曲線は極めてシャープであり、全粒子数の60%以上、なかんづく70%以上が平均粒径の $\pm 0.05 \mu\text{m}$ の範囲内に存在する。しかも、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子は非常に少なく、平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下のばあい、全粒子数の5%以下であり、平均粒径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下のばあいには、粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の粒子はほとんど存在しない。たとえば、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ のばあい、全粒子の90%以上、なかんづく95%以上が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内に存在する。このような平均粒径が小さくて粒径の均一な正方晶のチタン酸バリウムは、公知の方法では全くえることのできなかった新規なものである。

本発明によるペロブスカイト型化合物微粉体からえられるセラミックスは、その優れた電気的特性、つまり、優れた誘電性、圧電性、半導性などを利用して、エレクトロニクス分野のコンデンサ、電波フィルター、着火素子、サーミスタなどに好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

大阪チタニウム㈱製の四塩化チタン水溶液 ($\text{Ti} = 16.5$ 重量%) 200gを蒸留水1800mlに攪拌しながら加え、希薄四塩化チタン水溶液にした後、5重量%アンモニア水 (林純薬工業㈱製、試薬特級) 700 mlを約1時間かけて添加して、含水酸化チタンスラリーにし、ヌッチェで水洗、濾過を行い、含水酸化チタンケーキにした。この含水酸化チタンケーキは、 TiO_2 の定量をICPで行ったところ、11.46 重量%であった。

(12)

つぎに、上記含水酸化チタンケーキ240.2g (Ti:0.345
モル) に蒸留水を加え、 TiO_2 が60g/lのスラリーに調整
した後、反応系を窒素雰囲気にし、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (林
純薬工業製、試薬特級) を141.2g (Ba:0.448 モル) 加
え、さらに蒸留水を加えて、0.7 モル/l (BaTiO_3 換
算)、Ba/Ti原子比1.30のスラリーに調整した。該スラ
リーを沸騰温度まで約1時間かけて昇温し、沸騰温度で
約3時間反応を行った。室温まで自然冷却した後、デカ
ンテーションを繰り返し、ヌッチェで水洗、濾過を行っ
た。得られたケーキに蒸留水を加えて0.9 モル/l
(BaTiO_3 換算) に再スラリー化し、大川原化工機製ス
プレードライヤーを用いて、入口温度250℃、出口温度
120℃、アトマイザー回転数25000rpmで噴霧乾燥してチ
タン酸バリウム微粉体を得た。

得られたチタン酸バリウム微粉体は、ICP および蛍光
X線分析でBa/Ti原子比を測定し、電子顕微鏡写真で粒
径を測定し、X線回折で結晶形を調べたところ、Ba/Ti
原子比1.031、平均粒径0.08 μm で疑似立方晶であること
が判明した。

上記チタン酸バリウム微粉体を電気炉中、1000℃で3
時間煅焼し、自然冷却した後、得られた煅焼物に蒸留水
を加え、約0.7 モル/l (BaTiO_3 換算) のスラリーに調
整した。該スラリーを加温して60℃にし、10重量%酢酸
水溶液を滴下して、pHを8.0に調整し、約1時間保持し
た後、ヌッチェで水洗、濾過を行い、乾燥してチタン酸
バリウム微粉体を得た。

得られたチタン酸バリウム微粉体は、ICP および蛍光
X線分析でBa/Ti原子比を測定し、電子顕微鏡写真およ

(13)

びX線回折分析により結晶形を調べたところ、Ba/Ti原子比は1.002であり、結晶形は湿式法で製造された正方晶チタン酸バリウム(BaTiO_3)とピーク位置が一致し、また電子顕微鏡観察において四角い形状で結晶エッジが見られることから正方晶であることが判明した。

さらに、えられたチタン酸バリウム微粉体の電子顕微鏡写真から平均粒径および粒度分布を測定した。測定は、電子顕微鏡写真に一定間隔で横線を引き、線上の粒子3000個の径を測定して行なった。粒子形状が直方体であるので、一辺の長さを粒径とした。粒度分布(全粒子数に対する割合)および平均粒径の測定結果を以下に示す。

(粒度分布)

	0.3 μm 以上	4%
15	0.25 ~ 0.3 μm	11%
	0.2 ~ 0.25 μm	36%
	0.15 ~ 0.2 μm	34%
	0.1 ~ 0.15 μm	12%
	0.1 μm 以下	3%

20 平均粒径: 0.2 μm

なお、以下の各実施例などにおいても、生成物の分析、測定手段は、この実施例1の場合と同様である。

実施例 2

実施例1と同様の操作を経て、含水酸化チタン
25 $-\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合スラリーを0.7 モル/l (BaTiO_3 換算)、Ba/Ti原子比1.20で調整した後、該スラリー500 mlを耐熱性ニッケル合金製のオートクレープ(容量1 l)に仕込み、500rpmで攪拌しながら100 $^\circ\text{C/hr}$ で昇温し、

(14)

250℃で2時間反応を行った。

反応後、実施例1と同様に水洗、濾過し、再スラリー化した後、噴霧乾燥してチタン酸バリウム微粉体を得た。得られたチタン酸バリウム微粉体は、Ba/Ti原子比

5 1.052、平均粒径0.1 μm の疑似立方晶であった。

上記チタン酸バリウム微粉体を電気炉中、1000℃で3時間煅焼し、自然冷却した後、約0.7モル/l (BaTiO₃換算)にスラリー化し、加温して60℃にした。該スラリーに10重量%酢酸水溶液を滴下して、pHを8.0に調整し、
10 約1時間保持したのち、ヌッチェで水洗、濾過を行い、乾燥してチタン酸バリウム微粉体をえた。

えられたチタン酸バリウム微粉体は、Ba/Ti原子比1.000、平均粒径0.15 μm の正方晶であった。粒度分布の測定結果を以下に示す。

15 (粒度分布)

0.25 μm 以上	5%
0.2 ~ 0.25 μm	11%
0.15 ~ 0.2 μm	33%
0.1 ~ 0.15 μm	41%
20 0.1 μm 以下	10%

実施例3

純度99.99%のチタニウムイソプロポキシド(レアーマタル㈱製)100gを150 mlのイソプロピルアルコール(林純薬工業㈱製、試薬特級)に溶解し、2時間加熱還
25 流した。窒素雰囲気中で、該チタニウムイソプロポキシド溶液を80℃に保った45重量% Ba(OH)₂・8H₂O水溶液340.5gに1時間30分かけてローラポンプで徐々に滴下し、滴下後、加水してスラリー濃度0.6モル/l、Ba/Ti原

(15)

子比 1.4 に調整した。以後、実施例 1 と同様に反応を行い、水洗、濾過したのち、噴霧乾燥して、チタン酸バリウム微粉体をえた。えられたチタン酸バリウム微粉体は、Ba/Ti 原子比 1.101、平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ の疑似立方晶であ

5 った。

上記チタン酸バリウム微粉体を電気炉（モトヤマ㈱製）中、 1100°C で 3 時間煅焼し、自然冷却した後、該煅焼物を約 $0.3\text{モル}/\text{g}$ （ BaTiO_3 換算）にスラリー化し、加温して 60°C に保った。このスラリーに 1N の塩酸水溶液を滴下して、pH を 9.7 に調整した後、10 重量 % 酢酸水溶液を滴下して、pH を 7.8 に調整し、約 1 時間保持した。その後、ヌッチェで水洗、濾過を行い、乾燥してチタン酸バリウム微粉体をえた。

10

えられたチタン酸バリウム微粉体は、Ba/Ti 原子比 0.9990、平均粒径 $0.13\mu\text{m}$ の正方晶であった。粒度分布の測定結果を以下に示す。

15

（粒度分布）

	0.2 μm 以上	5 %
	0.15 ~ 0.2 μm	30 %
20	0.10 ~ 0.15 μm	35 %
	0.10 μm 以下	10 %

実施例 4

窒素雰囲気中で、純度 99.99 % のバリウムイソプロポキシド（レアーマタル㈱製）75.83g (0.297モル) と純度 99.99 % のチタニウムイソプロポキシド（レアーマタル㈱製）92.75g (0.326モル) とを、350ml のイソプロピルアルコールに溶解し、2 時間加熱還流した。該溶液に蒸留水 65ml を 1 時間かけて滴下し、アルコラートを加水分

25

(16)

解し、一旦室温まで冷却した後、加水してスラリー濃度を 0.5 モル/l (BaTiO_3 換算)、Ba/Ti 原子比 1.1 に調整した。以後、実施例 1 と同様に反応を行い、ヌッチェでの水洗、濾過を省略し、そのまま噴霧乾燥して、Ba/Ti 原子比 1.102、平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の疑似立方晶チタン酸バリウム微粉体をえた。

以後、実施例 3 と同様に、煅焼、酸処理を行い、Ba/Ti 原子比 1.000、平均粒径 $0.10 \mu\text{m}$ の正方晶チタン酸バリウム微粉体を得た。粒度分布は以下のとおりである。

(粒度分布)

0.15 μm 以上	8%
0.1 ~ 0.15 μm	41%
0.05 ~ 0.1 μm	51%

実施例 5

大阪チタニウム㈱製の四塩化チタン水溶液 (Ti = 16.5 重量%、0.688 モル) 200g を蒸留水 300ml 中に攪拌しながら加え、希薄四塩化チタン水溶液にした。つぎに 185g (0.756 モル) の塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 2000 ml の蒸留水中に溶解し、この水溶液を 20°C に保持しながら、該水溶液に上記の希薄四塩化チタン水溶液を徐々に加えた。一方、シュウ酸 $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 189g (1.5 モル) を 1000ml の蒸留水に加えて、水溶液にし、 80°C に保温した。このシュウ酸水溶液中に上記の四塩化チタン-塩化バリウムの混合水溶液を 3 時間かけて滴下し、白色沈殿物をえた。デカンテーションをくり返し、ヌッチェで水洗、濾過した後、乾燥して、 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 複合塩粉体をえた。これを 600°C で 10 時間煅焼し、Ba/Ti 原子比 1.05、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の疑似立方晶チタン酸バリウム

(17)

微粉体をえた。

以後、実施例 2 と同様に、煅焼、酸処理を行い、
Ba/Ti 原子比 1.001、平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ の正方晶チタン酸
バリウム微粉体をえた。粒度分布は以下のとおりである。

5 (粒度分布)

0.3 μm 以上	3%
0.25 ~ 0.3 μm	33%
0.2 ~ 0.25 μm	34%
0.15 ~ 0.2 μm	30%

10 実施例 6

実施例 1 と同様にしてえた含水酸化チタンケーキ
(11.46重量%) 200gに蒸留水を加えてスラリー濃度 60g
/ g に調整した。反応系を窒素雰囲気にした後、上記ス
ラリーに $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (林純薬工業㈱製、試薬特級)
15 107.1gを添加、混合した。最終スラリー濃度を 0.5モル
/ g (SrTiO_3 換算) に加水調整し、以後、実施例 1 と同
様に反応を行い、反応後、ヌッチェで水洗、濾過し、噴
霧乾燥して Sr/Ti 原子比 1.07、平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ の疑似立
方晶チタン酸ストロンチウム微粉体をえた。

20 上記チタン酸ストロンチウム微粉体を 1150°C で 3 時間
煅焼し、実施例 1 と同様に pH7.6 に調整した後、酸処理、
水洗、濾過、乾燥をして、Sr/Ti 原子比 0.998、平均粒
径 $0.1\mu\text{m}$ の立方晶チタン酸ストロンチウム微粉体を得た。
実施例 7

25 実施例 1 と同様にしてえた含水酸化チタンケーキ
(11.46重量%、0.286 モル) 200gに蒸留水を加えてスラ
リー濃度 60g/ g に調整した。反応系を窒素雰囲気にし
た後、上記スラリーに $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (林純薬工業㈱製、

(18)

試薬特級) 79.0g(0.25モル) と $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (林純薬工業㈱製、試薬特級) 27.4g (0.1モル) を添加した。

以後、実施例 1 と同様に反応を行い、反応後、ヌッチェで水洗、濾過し、噴霧乾燥して、Ba/Ti 原子比 0.780、
5 Sr/Ti 原子比 0.314、(Ba+Sr)/Ti原子比 1.094で、平均粒径0.05 μm の疑似立方晶チタン酸バリウム・ストロンチウム化合物微粉体をえた。

上記チタン酸バリウム・ストロンチウム化合物微粉体を1050℃で3時間煅焼し、実施例 1 と同様に pH8.0 に調整した後、酸処理、水洗、濾過、乾燥をして、Ba/Ti原子比0.7031、Sr/Ti原子比2.998、(Ba+Sr)/Ti原子比1.0029で、平均粒径0.08 μm の立方晶チタン酸バリウム・ストロンチウム化合物微粉体をえた。

実施例 8

15 2ℓの純水中に、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (林純薬工業㈱製、試薬特級) 129g(0.4モル) を添加し、溶解した後、該溶液に大阪チタニウム㈱製の四塩化チタン水溶液 (Ti=16.5重量%) 470g(1.6モル) を添加し、溶解した。

上記水溶液に5重量%アンモニア水 (林純薬工業㈱製、
20 試薬特級) を約1時間かけて添加し、スラリーをpH7.5に調整し、含水酸化チタンジルコニウム共沈殿物をえた後、ヌッチェで水洗、濾過を行い、含水酸化チタンジルコニウムケーキをえた。この含水酸化チタンジルコニウムケーキは、ICPによりTiO₂、ZrO₂の定量を行ったところ、TiO₂ 10重量%、ZrO₂ 3.9重量%であった。

25 つぎに、上記含水酸化チタンジルコニウムケーキ 250g (Ti:0.313モル、Zr:0.079モル) に蒸留水を加え、0.7モル/ℓ (TiO₂+ZrO₂換算) スラリーに調整した後、

(19)

反応系を窒素雰囲気にし、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （林純薬工業
製、試薬特級）173g（Ba:0.55モル）を加え、Ba/(Ti+
Zr) 原子比1.40の反応条件にした。

上記スラリーを沸騰温度まで約1時間かけて昇温し、
5 沸騰温度で約3時間反応を行ったのち、室温まで自然冷
却し、デカンテーションをくり返し、ヌッチェで水洗、
濾過を行った。えられたケーキに蒸留水を加えて0.7モ
ル/l $[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3 \text{ 換算}]$ に再スラリー化し、
酢酸でスラリーをpH9.0に調整し、約1時間攪拌したの
10 ち、ヌッチェで水洗、濾過を行った。

これをさらに蒸留水を加えて0.9モル/l

$[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3 \text{ 換算}]$ に再スラリー化し、大川
原化工機製スプレードライヤーを用い、入口温度250
℃、出口温度120℃、アトマイザー回転数25000rpmで噴
霧乾燥して、Ba/Ti 原子比1.333、Ba/Zr 原子比5.556、
15 Ba/(Ti+Zr) 原子比1.075で、平均粒径0.07 μm の疑似立
方晶チタン・ジルコン酸バリウム化合物微粉体をえた。

以後、1200℃で煅焼したほかは実施例1と同様に処理
し、Ba/Ti 原子比1.245、Ba/Zr 原子比5.025、Ba/(Ti
20 +Zr) 原子比0.9980で、平均粒径0.2 μm の立方晶チタン
・ジルコン酸バリウム化合物微粉体をえた。

実施例9

0.1NのHCl酸性溶液を0℃に保温、攪拌しつつ、その
中に135.5gの SnCl_4 （林純薬工業製、試薬特級）を添
25 加し、溶解し、 SnCl_4 水溶液にした。該水溶液に、大阪
チタニウム製の四塩化チタン水溶液（Ti:16.5重量%）
557.4gを溶解混合した。

上記混合水溶液に5重量%アンモニア水を加えてpH

(20)

7.51に中和調整し、30分間熟成して、スズ・チタン含水酸化物の沈殿物をえた後、ヌッチェで水洗、濾過を行い、スズ・チタン含水酸化物ケーキをえた。

5 上記スズ・チタン含水酸化物ケーキ500gに蒸留水を加え、全量を1ℓにし、スラリー化した後、ICPによりTiとSnの濃度を測定したところ、Ti:0.425モル/ℓ、Sn:0.106モル/ℓであった。

反応系を窒素雰囲気にした後、上記スラリーに

10 Ba(OH)₂・8H₂O（林純薬工業特製、試薬特級）201gを加え、Ba/(Ti+Sn)原子比1.2に調整した後、以後、実施例1と同様に反応を行い、水洗、濾過、噴霧乾燥をして、Ba/Ti原子比1.299、Ba/Sn原子比5.263、Ba/(Ti+Sn)原子比1.0417で、平均粒径0.09μmの疑似立方晶チタン・スズ酸バリウム化合物微粉体をえた。

15 上記チタン・スズ酸バリウム化合物微粉体を1100℃で、3時間煅焼し、実施例1と同様にpH8.2に調整して、酸処理を行い、水洗、濾過、乾燥をして、Ba/Ti原子比1.253、Ba/Sn原子比5.025、Ba/(Ti+Sn)原子比1.003で、平均粒径0.11μmの立方晶チタン・スズ酸バリウム化合物微粉体をえた。

20

実施例10

実施例1と同様にしてえた含水酸化チタンケーキ240.2g（Ti:0.345モル）に蒸留水を加え、TiO₂が50g/ℓのスラリーに調整した後、反応系を窒素雰囲気にし、Ba/Ti原子比0.95、Ca/Ti原子比0.15、(Ba+Ca)/Ti原子比1.05になるようにBa(OH)₂・8H₂OおよびCaCl₂を加えた。

25

上記スラリーに、NaOHを加え、スラリーのpHを14にし

(21)

た後、実施例 1 と同様に反応を行なった。

上記反応生成物スラリーを 60℃ に保ったのち、炭酸ガスを吹き込んで pH6 以下に調整し、水洗、デカンテーション、濾過を行なった。えられたケーキを実施例 1 と同条件で噴霧乾燥してチタン酸バリウム・カルシウム化合物微粉体をえた。えられたチタン酸バリウム・カルシウム化合物微粉体は、Ba/Ti 原子比 0.941、Ca/Ti 原子比 0.102、(Ba+Ca)/Ti 原子比 1.043 の原子比構成で、平均粒径 0.07 μm の疑似立方晶であった。

上記チタン酸バリウム・カルシウム化合物微粉体を実施例 1 と同様に、煅焼、酸処理を行ない、Ba/Ti 原子比 0.902、Ca/Ti 原子比 0.101、(Ba+Ca)/Ti 原子比 1.003 で、平均粒径 0.1 μm のチタン酸バリウム・カルシウム化合物微粉体をえた。

15 実施例 11

実施例 1 と同様にしてえた含水酸化チタンケーキ 240.2g (Ti:0.345モル) に蒸留水を加え、TiO₂ が 50g/l のスラリーに調整した後、反応系を窒素雰囲気にし、Ba/Ti 原子比 0.95、Mg/Ti 原子比 0.10、(Ba+Mg)/Ti 原子比 1.05 になるように Ba(OH)₂・8H₂O および MgCl₂・6H₂O を加えた。

以後、実施例 10 と同様に反応を行ない、Ba/Ti 原子比 0.93、Mg/Ti 原子比 0.105、(Ba+Mg)/Ti 原子比 1.035 で、平均粒径 0.06 μm の疑似立方晶チタン酸バリウム・マグネシウム化合物微粉体をえた。

上記チタン酸バリウム・マグネシウム化合物微粉体を実施例 1 と同様に、煅焼、酸処理を行ない、Ba/Ti 原子比 0.900、Mg/Ti 原子比 0.101、(Ba+Mg)/Ti 原子比

(22)

1.001 で、平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ の立方晶チタン酸バリウム・マグネシウム化合物微粉体をえた。

実施例 12

大阪チタニウム㈱製の四塩化チタン水溶液 (Ti:16.5重量%) 284g (Ti:0.98モル) を蒸留水 1.2ℓ に攪拌しながら加え、希薄四塩化チタン水溶液にした後、0℃に保温して、日本精鉍㈱製の SbCl_3 を9.2g (Sb:0.04モル) 加え、溶解混合した。

上記混合水溶液 5 重量% アンモニア水を1時間かけて添加し、pH7に調整して白色共沈殿物を得た。上記白色共沈殿物をヌッチェで水洗、濾過した後、得られたケーキに蒸留水を加えて、全量を1.6ℓにスラリー化した。上記スラリーは、ICPによりTiとSbの濃度を測定したところ、Ti濃度は0.576モル/ℓであり、Sb濃度は0.024モル/ℓであった。

反応系を窒素雰囲気にした後、上記スラリーに $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加え、 $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Sb})$ 原子比を1.3に調整した。以後、実施例1と同様に反応を行い、水洗、濾過、乾燥をして、 Ba/Ti 原子比1.053、 Ba/Sb 原子比28.57、 $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Sb})$ 原子比1.015で、平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ の疑似立方晶チタン・アンチモン酸バリウム化合物微粉体を得た。

得られたチタン・アンチモン酸バリウム化合物微粉体を実施例9と同様に煅焼、酸処理を行うことにより、 Ba/Ti 原子比1.020、 Ba/Sb 原子比24.94、 $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Sb})$ 原子比0.980で、平均粒径 $0.13\mu\text{m}$ の立方晶チタン・アンチモン酸バリウム化合物微粉体を得た。

実施例 13

(23)

大阪チタニウム㈱製の四塩化チタン水溶液 (Ti: 16.5 重量%) 275.70g (Ti: 0.95モル) と五塩化ニオブ (三津和化学薬品㈱製) 6.75g (Nb: 0.025 モル) と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (林純薬工業㈱製、試薬特級) 6.76g (Fe: 0.025 モル) とを 0℃ に保温した 1.5 ℓ の 0.1N塩酸溶液に溶解混合した。該混合水溶液に 5 重量% アンモニア水を約 1 時間かけて添加し、pH7 に調整して共沈殿物を得た。上記共沈殿物をヌッチェで水洗、濾過して得たケーキに蒸留水を加えて全量を 1.8 ℓ にし、スラリー化した。

ICP により上記スラリーの Ti、Nb、Fe の濃度を測定したところ、Ti の濃度は 0.527 モル/ℓ、Nb の濃度は 0.0138 モル/ℓ で、Fe の濃度は 0.0137 モル/ℓ であった。

反応系を窒素雰囲気にした後、上記スラリーに $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加え、Ba / (Ti + Nb + Fe) 原子比を 1.0235 に調整し、以後、実施例 1 と同様に反応を行い、Ba / Ti 原子比 1.074、Ba / Nb 原子比 43.48、Ba / Fe 原子比 43.48、Ba / (Ti + Nb + Fe) 原子比 1.0235 で、平均粒径 0.09 μm の疑似立方晶チタン・ニオブ鉄酸バリウム化合物微粉体を得た。

上記チタン・ニオブ鉄酸バリウム化合物微粉体を実施例 2 と同様に、煅焼、酸処理を行うことにより、Ba / Ti 原子比 1.052、Ba / Nb 原子比 40、Ba / 鉄原子比 40、Ba / (Ti + Nb + Fe) 原子比 0.994 で、平均粒径 0.12 μm の立方晶チタン・ニオブ鉄酸バリウム化合物微粉体を得た。

比較例 1

実施例 1 と同様に反応を行った後、水洗、濾過し、得られたチタン酸バリウムケーキを 0.6 モル/ℓ に再スラリー化し、酢酸で pH8 に調整した。ヌッチェで水洗、濾

(24)

過し、乾燥をしてBa/Ti原子比1.001、平均粒径0.08 μ mの疑似立方晶チタン酸バリウム微粉体を得た。

上記チタン酸バリウム微粉体を煅焼温度を変えて3時間煅焼した。得られたチタン酸バリウムの平均粒径と結

5 晶系との関係は次のとおりである。

	煅焼温度	平均粒径	結晶形
	800 °C	0.09 μ m	疑似立方晶
	900 °C	0.14 μ m	疑似立方晶
	1000 °C	0.5 μ m	正方晶
10	1100 °C	0.7 μ m	正方晶
	1200 °C	0.9 μ m	正方晶

上記の煅焼温度と平均粒径、結晶形の関係から、実施例1～実施例5で得たチタン酸バリウムと同じ粒径の微粉体を得る場合、Ba/Ti原子比を1に制御した従来の湿

15 式法によるチタン酸バリウムは、900 °C以下で煅焼しなければならないことがわかる。したがって、結晶形も疑似立方晶のものしか得られない。

実施例14

実施例1で得た正方晶チタン酸バリウム微粉体を850

20 °Cで3時間煅焼し、五十嵐機械㈱製の「ウルトラビスコムルVVM-2L」で湿式粉碎、分散をおこなった。その後、樹脂性ボール・ポットを用いて12時間ボールミル粉碎をした。

ポリエチレングリコール、ブチルベンジルフタレート、

25 非イオンオクチルフェノキシエタノール、アクリル樹脂系エマルジョン、ワックス系エマルジョンをそれぞれチタン酸バリウムに対して固形分換算で3重量%、2重量%、0.2重量%、8重量%、0.1重量%添加し、さらに

(25)

24時間ボールミル混合をした。

得られたスラリーを攪拌しながら、真空脱泡し、粘度を10000cpsに調整した後、ドクターブレードで、薄膜成形してグリーンシートを得た。

5 上記グリーンシートを700kg / cm²圧で、5枚重ねた後、200℃から500℃まで20℃ / hrでゆっくり昇温し、脱脂した後、1150℃で2時間焼成して、チタン酸バリウム薄膜焼結体を得た。

10 比較品として、比較例1で得たチタン酸バリウム（ただし、900℃で煅焼したもの）を前記と同様に成形、焼成した。

15 上記薄膜焼結体を作製するにあたって原料として使用した実施例1および比較例1のチタン酸バリウムを、ボールミルで12時間粉碎した後、その水可溶性成分をICPで分析した結果を表1に示す。

また、薄膜成形して得られたグリーンシートの厚みのバラツキを表2に示す。

得られた焼結体の焼成線収縮率のバラツキ（試料各10点）を表3に示す。

20 得られた焼結体各10点ずつについて電気的特性（20℃での誘電率および誘電損失）を横河ヒューレットパッカード社製LCRメーター4272Aで測定した結果を表4に示す。

[以下余白]

(26)

表 1 水可溶性成分
(BaTiO₃ 100gから溶出した重量g)

溶出成分	実施例 1	比較例 1
B a	0.001g以下	1.76g

表 2 グリーンシートの厚みのバラツキ
(膜厚計で20カ所ずつ測定)

	実施例 1	比較例 1
平 均	26 μm	27 μm
最 大	26.4 μm	31 μm
最 小	25.5 μm	22 μm

(27)

表 3 焼成線収縮率のバラツキ
(試料各10点)

	実施例 1	比較例 1
平 均	18.5%	18.7%
最 大	18.6%	19.5%
最 小	18.4%	17.3%

(注) 比較例 1 は10点の試料中、3 点に
反りがみられた。

5

表 4 焼結体の電気的特性
(試料各10点)

	実施例 1	比較例 1
誘電率 (ϵ)		
平 均	3980	3800
最小～最大	3950～4000	3700～3950
誘電損失 ($\tan \delta$)		
平 均 (%)	1.1	2.0
最小～最大 (%)	1.0～1.2	1.1～3.5

表 1 に示すように、実施例 1 のチタン酸バリウムは、
従来の湿式法に相当する比較例 1 のチタン酸バリウムに

(28)

比べて、水可溶性成分が少なく、反応が充分に進行していることを示していた。

また、表 2 ～ 3 に示すように、実施例 1 のチタン酸バリウムを用いた場合には、比較例 1 のチタン酸バリウムを用いた場合に比べて、グリーンシートの厚さのバラツキおよび焼成線収縮率のバラツキが少ない。これは、実施例 1 のチタン酸バリウムが比較例 1 のチタン酸バリウムに比べて、反応が充分に進行していて組成が均質であり、かつ分散が良好であることを示している。

さらに、表 4 に示すように、実施例 1 のチタン酸バリウムを用いた焼結体は、比較例 1 のチタン酸バリウムを用いた焼結体に比べて、電気的特性が良好で、かつそのバラツキも少ない。つまり、誘電率が大きく、誘電損失が小さく、かつ、そのバラツキが少ない。これは、実施例 1 のチタン酸バリウムが比較例 1 のチタン酸バリウムに比べて、反応が充分に進行した組成が均質なもので、かつ、その結晶性が良好であって、高密度に焼結できることを示している。

(29)

請求の範囲

1. Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属元素および
(または) Pbなどの2価金属元素よりなるA群元素の
化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、Ti、
5 Zr、Hf、Snなどの4価金属元素および(または) Zn、
Ni、Co、Mg、Fe、Sbなどの2価もしくは3価金属元素
とNb、Sbなどの5価金属元素との複合金属元素よりなる
B群元素の化合物から選ばれる少なくとも1種の化
合物とのA/B原子比がA群元素過剰の混合物水溶液
10 を湿式反応させ、得られたA/B原子比がA群元素過
剰の反応生成物粉体を粒子の成長が起こる前の温度で
煅焼し、得られた煅焼物を酸溶液で洗浄し、水洗、濾
過して過剰のA群元素を取り除くことを特徴とする平
均粒径0.3 μm 以下のペロブスカイト型化合物微粉体の
15 製造方法。
2. A群元素の化合物が水酸化物および(または)酸化
物であり、B群元素の化合物が水酸化物および(また
は)酸化物である請求項1記載のペロブスカイト型化
合物微粉体の製造方法。
- 20 3. A群元素の化合物が水酸化物および(または)酸化
物であり、B群元素の化合物が有機金属化合物である
請求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造
方法。
- 25 4. A群元素化合物が有機金属化合物であり、B群元素
の化合物が水酸化物および(または)酸化物である請
求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方
法。

(30)

5. A群元素の化合物が有機金属化合物であり、B群元素の化合物が有機金属化合物である請求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法。
- 5 6. A群元素の化合物が水酸化バリウムで、B群元素の化合物が含水酸化チタンであり、ペロブスカイト型化合物が正方晶チタン酸バリウムである請求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法。
- 10 7. A群元素の化合物が水酸化バリウムで、B群元素の化合物が含水酸化チタンであり、ペロブスカイト型化合物が平均粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の正方晶チタン酸バリウムである請求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法。
- 15 8. A群元素の化合物が水酸化ストロンチウムで、B群元素の化合物が含水酸化チタンであり、ペロブスカイト型化合物がチタン酸ストロンチウムである請求項1記載のペロブスカイト型化合物微粉体の製造方法。
9. 平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム正方晶系結晶。
- 20 10. 平均粒径が $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の範囲内にある請求項9記載のチタン酸バリウム正方晶系結晶。
11. 平均粒径が $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ $0.3 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子の割合が $0 \sim 5\%$ である請求項9記載のチタン酸バリウム正方晶系結晶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01032

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C01G23/00, 25/00, 19/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C01G19/00, 23/00, 25/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 62-297214 (Corning Glass Works), 24 December 1987 (24. 12. 87), Line 5, lower left column, page 3 to line 20, upper left column, page 5 & US, A, 4,764,493 & EP, A2, 250085	1 - 11
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
October 16, 1990 (16. 10. 90)	October 29, 1990 (29. 10. 90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90 / 0 1 0 3 2

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁸ C 01 G 23 / 00 . 25 / 00 . 19 / 00		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 01 G 19 / 00 . 23 / 00 . 25 / 00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP . A . 62 - 297214 (コーニング グラス ワークス) 24. 12月. 1987 (24. 12. 87) . 第3頁左下欄第5行-第5頁左上欄第20行 & US . A . 4764493 & EP . A 2 . 250085	1 - 11
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 16. 10. 90	国際調査報告の発送日 29.10.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 酒 井 正 己	4 G 7 1 5 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.